

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 47 731 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 04 B 35/571**

②1 Aktenzeichen: 199 47 731.0  
②2 Anmeldetag: 5. 10. 1999  
④3 Offenlegungstag: 19. 4. 2001

DE 199 47 731 A 1

⑦1 Anmelder:  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.,  
53175 Bonn, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Grimm, E., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 63075 Offenbach

⑦2 Erfinder:  
Krenkel, Walter, 71272 Renningen, DE; Seiz,  
Susanne, 71384 Weinstadt, DE; Hall, Nicole, 71229  
Leonberg, DE; Heidenreich, Bernhard, 71679  
Asperg, DE  
  
⑤6 Entgegenhaltungen:  
EO 01 51 213 A1  
GB-Z.: Y. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998), 1961-1973;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Bauteil aus SiC-Keramik und Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus SiC-Keramik

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bauteil aus SiC-Keramik, das aus einem Ausgangskörper aus zellulosehaltigem Material durch dessen Pyrolyse und nachfolgender Infiltration von Silizium, das wenigstens teilweise mit Kohlenstoff zu SiC reagiert, hergestellt ist.  
Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus SiC-Keramik, bei dem ein Ausgangskörper aus zellulosehaltigem Material pyrolysiert und nachfolgende in den pyrolysierten Ausgangskörper Silizium infiltriert wird, das wenigstens teilweise mit Kohlenstoff zu SiC reagiert, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausgangskörper aus einem technischen Halbzeug besteht, das aus Bestandteilen in Form von Spänen und/oder einer oder mehreren Lage(n) aus zellulosehaltigem Material, verbunden mit pyrolysierbarem Bindemittel, unter Einstellung des Gefüges des Bauteils durch die Wahl und die Massenanteile des zellulosehaltigen Materials zu dem Bindemittel hergestellt ist, und daß als Ausgangskörper ein technisches Halbzeug eingesetzt wird, das aus Bestandteilen in Form von Spänen, und/oder einer oder mehreren Lage(n) aus zellulosehaltigem Material, gebunden mit pyrolysierbarem Bindemittel, hergestellt wird, und daß das Gefüge des Bauteils durch die Wahl und die Massenanteile des zellulosehaltigen Materials zu dem Bindemittel eingestellt wird.

DE 199 47 731 A 1

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Bauteil aus SiC-Keramik, das aus einem Ausgangskörper aus zellulosehaltigem Material durch dessen Pyrolyse und nachfolgender Infiltration von Silizium, das wenigstens teilweise mit Kohlenstoff zu SiC reagiert, hergestellt ist. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus SiC-Keramik, bei dem ein Ausgangskörper aus zellulosehaltigem Material pyrolysiert und nachfolgend in den pyrolysierten Ausgangskörper Silizium infiltriert wird, das wenigstens teilweise mit Kohlenstoff zu SiC reagiert.

Ein derartiges Bauteil bzw. das entsprechende Verfahren ist aus Journal of the European Ceramic Society 18 (1998), Seiten 1961-1973, unter der Überschrift "Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: 1. Processing and Microstructure", beschrieben. Gemäß dieser Veröffentlichung wurden Experimente durchgeführt, um aus einem natürlich gewachsenen Holz eine Siliziumkarbidkeramik herzustellen. Nach der angegebenen Verfahrensweise wird das natürliche Holz zunächst getrocknet, dann bei Temperaturen zwischen 800 und 1.800°C in einer Stickstoffatmosphäre pyrolysiert, wodurch sich eine Kohlenstoffvorform ergibt. In diese Kohlenstoffvorform wird dann flüssiges Si bei 1.600°C unter Vakuum infiltriert. Hierbei entsteht eine SiC-Keramik.

Es ist vorstellbar, daß mit der vorstehend angegebenen Verfahrensweise einfache Bauteile herstellbar sind. Es ist ersichtlich, daß die Eigenschaften der Bauteile aufgrund der Eigenschaften natürlicher Holzwerkstoffe stark schwanken, was insbesondere daraus resultiert, daß natürliche Holzwerkstoffe durch Wachstums- und Standortfaktoren sehr unterschiedlich in ihren Zellstrukturen aufgebaut sind. Somit ist eine reproduzierbare Herstellung von keramischen Werkstoffen aus solchen natürlichen Holzwerkstoffen mit unter den einzelnen Bauteilen vergleichbaren Eigenschaften kaum möglich.

Ausgehend von dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Bauteil der eingangs beschriebenen Art, sowie ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung eines Bauteils, zu schaffen, das reproduzierbare Eigenschaften besitzt bzw. reproduzierbare Eigenschaften des Bauteils gewährleistet. Außerdem soll die Möglichkeit gegeben sein, die Eigenschaften den jeweiligen Anforderungen, die an ein SiC-Keramikbauteil gestellt werden, anzupassen. Das angegebene Verfahren soll ermöglichen, sehr kostengünstige SiC-Keramikbauteile herzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe, ausgehend von dem Bauteil mit den eingangs angegebenen Merkmalen, dadurch, daß der Ausgangskörper aus einem technischen Halbzeug besteht, das aus Bestandteilen in Form von Spänen und/oder einer oder mehreren Lage(n) aus zellulosehaltigem Material, gebunden mit pyrolysierbarem Bindemittel, unter Einstellung des Gefüges des Bauteils durch die Wahl und die Massenanteile des zellulosehaltigen Materials zu dem Bindemittel hergestellt ist. Verfahrensgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Ausgangskörper ein technisches Halbzeug eingesetzt wird, das aus Bestandteilen in Form von Spänen und/oder einer oder mehreren Lage(n) aus zellulosehaltigem Material, gebunden mit pyrolysierbarem Bindemittel, hergestellt wird, und daß das Gefüge des Bauteils durch die Wahl und die Massenanteile des zellulosehaltigen Materials zu dem Bindemittel eingestellt wird.

Wesentlich ist, daß als Ausgangsmaterial für das herzustellende Bauteil aus SiC-Keramik ein technisches Halbzeug eingesetzt wird, das aus Bestandteilen in Form von Spänen und/oder einer oder mehreren Lage(n) aus zellulosehaltigem Material besteht. Solche Späne und/oder Lagen können definiert zusammengestellt werden, um ein technisches Halbzeug zu erstellen. Diese Ausgangsmaterialien, d. h. technische Halbzeuge aus Spänen und/oder Lagen, stehen bereits als Materialien sehr umfangreich und in großer Vielfalt zur Verfügung, da insbesondere dann, wenn es sich um technische Halbzeuge aus Holzmaterialien handelt, auf die Materialien zurückgegriffen werden kann, die in der Bau- und Möbeldindustrie sowie im Formenbau eingesetzt werden. Die Eigenschaften des herzustellenden Bauteils aus SiC-Keramik können darüber hinaus durch den Anteil an pyrolysierbarem Bindemittel, das der Ausgangskörper enthält, eingestellt werden. Diese pyrolysierbaren Bindemittel können bereits in dem Konstruktionselement vorhanden sein, auf das unmittelbar zurückgegriffen wird, d. h. ein Element, das als vorgefertigtes Teil im Handel erhältlich ist, oder der Bindemittelanteil kann definiert unter Herstellung des Ausgangskörpers aus Spänen und/oder Lagen eingestellt werden.

Es ist ersichtlich, daß durch die Verwendung technischer Werkstoffe, insbesondere von technischen Holzwerkstoffen, ein technisches Halbzeug aufgebaut werden kann, das in hohem Maße den Anforderungen eines herzustellenden Bauteils aus SiC-Keramik angepaßt werden kann. Als Parameter, um die Eigenschaften der SiC-Keramik sehr stark, aber dennoch mit sehr einfachen Mitteln, zu beeinflussen, bieten sich die Variationen der Lagenorientierung, des eingesetzten Bindemittels, der Art des zellulosehaltigen Materials, wie beispielsweise in Form von Spänen und/oder Lagen, die variabel zusammengestellt werden können, an. Weiterhin ist es möglich, gerade dann, wenn technische Hölzer als Ausgangsmaterial zum Herstellen eines technischen Halbzeugs eingesetzt werden, verschiedene Hart- oder Weichhölzer einzusetzen, die mit einem Bindemittel zu Plattenhalbzeugen verpreßt werden. In Bezug auf Harthölzer bieten sich insbesondere Buche, Eiche und Ahorn an, während Weichhölzer im wesentlichen Nadelhölzer sind.

Verfahrensgemäß wird zunächst ein Ausgangskörper aus zellulosehaltigem Material, gebunden mit pyrolysierbarem Bindemittel, aufgebaut. Dieser Körper wird verpreßt, wobei der gepreßte Rohling vorteilhafterweise bereits dem Endbauteil annähernde oder entsprechende Endkonturen haben kann. Es ist aber auch möglich, diesen verpreßten Körper zu seiner Endform zu bearbeiten, was mit üblichen, in der Holz verarbeitenden Industrie eingesetzten Werkzeugen möglich ist. Der Ausgangskörper bzw. das technische Halbzeug kann schichtweise aufgebaut werden, wobei auch Lagen aus Holz oder auch aus anderem, zellulosehaltigem Material, eingefügt werden können, um das Halbzeug zu strukturieren. Ein wesentlicher Vorteil ist, daß die Porosität in dem technischen Halbzeug bereits durch das eingesetzte, zellulosehaltige Ausgangsmaterial stark beeinflußt werden kann. In Bezug auf Holz als zellulosehaltiges Ausgangsmaterial ist von besonderer Bedeutung, daß die Zellstruktur des Holzes mit den entsprechenden Transportkanälen für Wasser sowie Nährstoffen (Tracheiden) sowie den Markstrahlen senkrecht zu diesen Transportkanälen für den späteren Infiltrationsvorgang herangezogen werden können.

Der Ausgangskörper aus dem definiert aufgebauten, technischen Halbzeug wird dann pyrolysiert, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 800 bis 1.600°C. In diesen pyrolysierten Ausgangskörper, der hoch porös mit einem sehr hohen Anteil an Kohlenstoffen ist, der weiterhin translaminare Porenkanäle aufweist, wird dann anschließend unter Vakuum

flüssiges Silizium infiltriert. Ein solcher Infiltrationsvorgang läßt sich sehr leicht durchführen, da das Silizium eine sehr hohe Kapillarwirkung bezüglich der Zellstruktur des Kohlenstoffkörpers aufweist. Unter entsprechender Haltezeit, vorzugsweise bei der maximalen Infiltrationstemperatur, wird eine Reaktion des flüssigen Siliziums mit dem in dem pyrolysierten Ausgangskörper vorliegenden, amorphen Kohlenstoff ermöglicht, was dann zu einem Mikrogefüge aus SiC-Keramik führt, was stark von dem Ausgangsgefüge des technischen Halbzeugs als Ausgangskörper abhängig ist.

Vorzugsweise sollte das zellulosehaltige Material eine stark zelluläre Struktur aufweisen, da mit einem solchen Material die Porenkanäle in dem Ausgangskörper in Form eines technischen Halbzeugs in Richtung und Größe beeinflusst werden können. Es hat sich gezeigt, daß eine SiC-Keramik, die aus einem technischen Halbzeug hergestellt ist, das einen sehr hohen Anteil an translinaren Porenkanälen aufweist, eine rasche und vollständige Si-Füllung möglich ist. Damit ergibt sich eine dichte SiC-Keramik mit geringer Restporosität. Falls der Anteil an Porenkanälen zu hoch gewählt wird, kann es auftreten, daß die entstehende SiC-Keramik hohe Si-Gehalte sowie infolge der hohen Ausgangsporosität Fehlstellen, wie z. B. Lunker, aufweist. Bei zu geringen Porenkanälen kann beobachtet werden, daß eine gleichmäßige Si-Infiltration erschwert wird und Bereiche mit nicht abgereagtem Kohlenstoff vorliegen können.

Der Anteil des Kohlenstoffgehalts des Bindemittels, das dazu eingesetzt wird, die Späne und/oder Lagen aus zellulosehaltigem Material zu verbinden, sollte mindestens 30% betragen. Hierdurch wird ausreichender Kohlenstoff bereitgestellt, um später beim Infiltrieren von flüssigem Silizium Siliziumkarbid zu bilden.

Durch den Aufbau eines Halbzeugs aus mehreren Schichten können die entstehenden Spannungen in dem technischen Halbzeug, und damit in der späteren SiC-Keramik, abgebaut bzw. gering gehalten werden. Falls ein technisches Halbzeug aufgebaut wird, bei dem die Schichten gleiche Lageorientierungen in Bezug auf ihre Hauptfaserrichtungen aufweisen, wird erreicht, daß ein relativ dichtes Gefüge mit hohen SiC-Gehalten vorliegt. Hohe Festigkeiten lassen sich jedoch nur in der Hauptfaserrichtung erreichen.

Aus diesem Grund sollte das eingesetzte Halbzeug wenigstens zwei Schichten mit unterschiedlichen Lageorientierungen in Bezug auf ihre Hauptfaserrichtungen aufweisen. Gerade mit einer solchen Schichtorientierung ergibt sich ein Halbzeug, das parallel zu den unterschiedlichen Lageorientierungen hohe Festigkeiten aufweist. Außerdem ergibt sich durch Sperrwirkung der Einzelschichten während der Pyrolyse eine die Si-Infiltration unterstützende Rißstruktur.

Um ein technisches Halbzeug, das den Ausgangskörper der SiC-Keramik bildet, aufzubauen, bei dem jede zweite Schicht bezüglich ihrer Lageorientierung um 90° zu der jeweils vorhergehenden Schicht gedreht ist, wird eine gleichmäßige Spannungsverteilung in dem Halbzeug erreicht. Solche Halbzeuge (z. B. Sperrholz) bzw. die entsprechenden SiC-Keramiken können dann eingesetzt werden, wenn ein großflächiges Bauteil benötigt wird, beispielsweise in Form einer Platte, oder wenn die Hauptbelastungsrichtungen in der Plattenebene senkrecht zueinander liegen. Ähnliches gilt dann, wenn die Schichten eine quasi-isotrope Lageorientierung aufweisen; gerade ein Bauteil aus einer solchen SiC-Keramik sollte dann Verwendung finden, wenn hohe Formtreue über alle Prozeßschritte und gleichmäßige, quasi-isotrope Eigenschaften in der Plattenebene gefordert werden.

Für einen einfachen Aufbau eines technischen Halbzeugs bietet sich ein solches an, das einzelne Schichten besitzt, die aus Furnierholzlagen aufgebaut sind. Solche Furnierschichtlagen können von einem Stamm abgeschält werden, vorzugsweise mit einer Dicke von  $\leq 1,5$  mm, noch bevorzugter  $\leq 0,7$  mm. Diese Lagen werden dann angefeuchtet, geglättet und getrocknet, so daß ebene Furnierlagen entstehen. Durch das Abschälen von einem Holzstamm bleibt die Zellstruktur des Holzes mit den Tracheiden als Transportkanäle für Wasser sowie für Nährstoffe und mit den Markstrahlen senkrecht zu den Tracheiden erhalten. Da dennoch ein Holzstamm eine unterschiedliche Strukturierung aufgrund des natürlichen Wachstums, der Jahres- und standortabhängig ist, aufweist, können dann diese Furnierlagen unterschiedlich geschichtet werden, so daß sich ein weitgehend homogener Ausgangskörper mit Porenstrukturen ergibt. Zwischen den einzelnen Furnierlagen kann gegebenenfalls Spanmaterial zwischengefügt werden, um das technische Halbzeug aufzubauen. Einzelne Lagen können aus einzelnen, aneinanderstoßenden Furnierabschnitten gebildet sein. Diese Maßnahme ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Faserorientierung den Geometrien des herzustellenden Bauteils angepaßt werden soll.

Wie bereits erwähnt, sollten die einzelnen Schichten eine quasi-isotrope Lageorientierung aufweisen, um die Ausbildung eines gleichmäßigen Gefüges, hervorgerufen durch die dünnen Lagen, zu unterstützen und um gleichzeitig dünnwandige, räumlich gekrümmte Keramikbauteile herstellen zu können.

Das technische Halbzeug kann aus Verbundplatten mit einem sich wiederholenden Aufbau aufgebaut werden, vorzugsweise auch in der Form, daß die Schichten symmetrisch zur Plattenmittenebene aufgebaut sind. Gerade für einen solchen Aufbau eignen sich Schichtholzplatten, wie sie in der Bau- oder Möbelindustrie eingesetzt werden, so daß auf in einer Breitenvielfalt erhältliche Ausgangsmaterialien zurückgegriffen werden kann. Es ist darauf hinzuweisen, daß neben zellulosehaltigem Material in Form von Holz der verschiedenen Arten auch andere zellulosehaltige Materialien, die eine zelluläre Struktur aufweisen, eingesetzt werden können.

Ein wesentlicher Bestandteil des technischen Halbzeugs als Ausgangskörper ist das eingesetzte Bindemittel, um die Bestandteile des Ausgangskörpers in Form von Spänen und/oder einer oder mehreren Lage(n) zu binden. Das Bindemittel kann ein während der Pyrolyse Keramik bildendes Polymer sein. Gerade ein solches Bindemittel bringt den Vorteil mit sich, daß ein gewisser Anteil an Keramik bereits vor der Silizierung im pyrolysierten Formkörper vorliegt.

Falls als Bindemittel ein Si-organisches Polymer eingesetzt wird, ergibt sich der Vorteil, daß nach der Infiltration des pyrolysierten Vorkörpers mit flüssigem Silizium der Gehalt an SiC im Gefüge gesteigert werden kann. Dies hat den Vorteil, daß die resultierenden Si-Gehalte bzw. die Umsetzung des Siliziums reduziert werden kann. Grundsätzlich kann als Bindemittel Phenol eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich, Leinharz als Bindemittel zu verwenden. Bevorzugt ist jedoch der Einsatz von Phenolharz, da mit einem solchen Bindemittel erreicht wird, daß das technische Halbzeug nach in der Holzindustrie üblichen Verfahren und kostengünstig hergestellt werden kann sowie eine hohe Kohlenstoffausbeute während der Pyrolyse ermöglicht wird. Damit läßt sich die Gefahr einer Zerstörung des technischen Halbzeugs reduzieren.

Es sollte darauf geachtet werden, daß der Gehalt an Bindemittel  $< 50$  Massen-% bzw.  $< 25$  Massen-% beträgt. Falls der Bindemittelanteil höher gewählt wird, kann es auftreten, daß die zelluläre Struktur verstopft und hohe Schrumpfspannungen während der Pyrolyse auftreten. Gerade unterhalb von 25 Massen-% des Gehalts an Bindemittel kann erreicht

werden, daß die Zellen des zellulosehaltigen Materials frei bleiben; es sollte jedoch darauf geachtet werden, daß der Bindemittelanteil nicht geringer als 5% ist, da ansonsten eine ausreichende Formstabilität nicht mehr gewährleistet ist.

- Um eine schnelle Pyrolyse des technischen Halbzeugs ohne Schäden zu ermöglichen, sollte die Porosität des technischen Halbzeugs > 5% betragen. Die obere Grenze der Porosität sollte allerdings höchstens 60% betragen; ein optimaler Anteil der Porosität am Volumen des Gesamtkörpers ist bestimmt durch die Wahl der Holzart und des Bindemittels sowie der gewünschten Gefügezusammensetzung der SiC-Keramik.

Verfahrensgemäß ist es von Vorteil, das flüssige Silizium durch Kapillarwirkung parallel zur Zellstruktur des technischen Halbzeugs zu infiltrieren, da dadurch eine schnelle und gleichmäßige Herstellung auch großflächiger Bauteile möglich ist.

- Weiterhin sollte das flüssige Silizium bei einer Temperatur oberhalb 1.420°C unter Schutzgas oder Vakuum in das pyrolysierte technische Halbzeug infiltriert werden, wobei ein Temperaturbereich oberhalb von 1.600°C besonders bevorzugt ist, da dadurch die Verweildauer im Ofen verkürzt und die Reaktion von Si mit dem pyrolysierten Halbzeug zu SiC beschleunigt wird.

- Für den Verfahrensschritt der Pyrolyse hat es sich als nützlich erwiesen, die Pyrolyse des technischen Halbzeugs in mehreren, aufeinanderfolgenden Temperaturschritten mit jeweiliger Abkühlung auf Raumtemperatur durchzuführen, da dadurch zusätzliche Segmentierungsrisse entstehen und dadurch ein Entweichen von gasförmigen Abbauprodukten auch bei großformatigen und dickwandigen Bauteilen möglich wird. Darüber hinaus sollte der erste Temperaturschritt der Pyrolyse in einem Temperaturbereich zwischen 250°C und 300°C durchgeführt werden, da ab diesem Temperaturbereich die höchsten Massenverluste während der Pyrolyse von üblichen technischen Halbzeugen auftreten.

- Um den Anteil an Kohlenstoff, in dem technischen Halbzeug, vor der Infiltrierung mit flüssigem Silizium, zu erhöhen, wird nach einer ersten Pyrolyse des technischen Halbzeugs diesem nochmals Bindemittel zugeführt, und zwar durch Vakuum- oder Druckinfiltration, und anschließend wird dieses technische Halbzeug einer weiteren Pyrolyse unterworfen.

- Weiterhin kann der Kohlenstoff in dem technischen Halbzeug nach dessen Pyrolyse dadurch modifiziert werden, daß das pyrolysierte, technische Halbzeug unter Vakuum oder Schutzgasatmosphäre einer Graphitierung bei einer Temperatur von mindestens 1.600°C unterworfen wird. Ein solcher Graphitierungsschritt ist weiterhin dann vorzunehmen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der SiC-Bildung gesteigert werden soll.

Es hat sich gezeigt, daß zur Verhinderung eines Verzugs während der Pyrolyse mechanische Lasten auf das technische Halbzeug quer zur Hauptfaserrichtung mit  $10^3$ – $10^5$  N/m<sup>2</sup> (0,001–0,1 MPa) aufgebracht werden sollten. Durch diese Maßnahme behält das technische Halbzeug weitgehend seine Form, trotz eventuell hoher Volumenschumpfungen.

- Das technische Halbzeug kann, vor der Pyrolyse, unter leichtem Druck von  $< 5 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup> (5 MPa) auf eine Dichte von  $< 1,0$  g/cm<sup>3</sup> verpreßt werden. Mit diesem Verfahrensschritt werden die Späne bzw. Lagen miteinander verbunden und in die gewünschte Form des SiC-Bauteils gebracht, unter Berücksichtigung der während der Pyrolyse auftretenden Volumenschumpfung. Der leichte Druck stellt sicher, daß die zelluläre Struktur des zellulosehaltigen Halbzeugs erhalten bleibt. Zusätzlich können, vor dem Verpressen, die Bestandteile mit dem Bindemittel beschichtet werden, und zwar durch übliche Tränk- oder Sprühverfahren, was den Vorteil mit sich bringt, daß durch die gleichmäßige Beschichtung der insgesamt notwendige Gehalt an Bindemittel reduziert werden kann sowie die Zellen während des Verpressens offen bleiben.

- Es ist angestrebt, daß das fertiggestellte Bauteil aus der SiC-Keramik keinen oder einen minimalen Restmasseanteil an Kohlenstoff haben sollte, da freier Kohlenstoff die Oxidationsbeständigkeit der SiC-Keramik herabsetzt. Aus diesem Grund sollte zur Herstellung einer solchen einen minimalen Restmasseanteil an Kohlenstoff aufweisenden SiC-Keramik Silizium mindestens mit dem 2,35fachen der Masse des pyrolysierten, technischen Halbzeugs zugesetzt werden. Dies entspricht der notwendigen Siliziummasse für eine stöchiometrische Siliziumreaktion.

Weiterhin sollte zur Herstellung einer Porosität von < 5% aufweisenden SiC-Keramik die Silizium-Infiltration auf das 3–4,2fache, bezogen auf die Masse des technischen Halbzeugs vor der Silizierung, eingestellt werden.

- Eine weitere, verfahrensgemäße Variation liegt darin, daß die Späne, Schichten und/oder Lagen zunächst pyrolysiert werden, anschließend mit Bindemittel verbunden werden und nach einer weiteren Pyrolyse siliziert werden. Gerade mit einer solchen Verfahrensmaßnahme ist sichergestellt, daß die Volumenschumpfung bzw. die Setzwege während der Pyrolyse minimiert werden. Damit kann das technische Halbzeug weitgehend in die Endkontur des SiC-Bauteils gebracht werden, so daß aufwendige Bearbeitungsschritte der harten SiC-Keramik entfallen.

- Anstelle der Flüssigsilizierung des pyrolysierten Ausgangskörpers kann das Silizium gas- oder dampfförmig unter Schutzgas oder Vakuum bei einer Temperatur oberhalb von 1.600°C infiltriert werden. Eine solche Infiltration von Silizium über die gas- oder dampfförmige Phase hat den Vorteil, daß SiC-Bauteile mit hoher Porosität (z. B. zur Wärmedämmung, für Filter) mit sehr genauem SiC-Gehalt hergestellt werden können. Im Gegensatz dazu sollte das Silizium in flüssiger Phase immer dann in das pyrolysierte, poröse technische Halbzeug infiltriert werden, wenn dichte, eventuell Si-haltige SiC-Bauteile erforderlich sind.

Die gemäß der Erfindung herstellbaren Bauteile aus SiC-Keramik sowie die entsprechenden Verfahren zur Herstellung solcher Bauteile aus SiC-Keramik werden nachfolgend anhand von Beispielen erläutert.

In den Zeichnungen zeigt

Fig. 1 schematisch ein technisches Halbzeug, das aus verpreßten Spänen hergestellt ist,

- Fig. 2 schematisch ein technisches Halbzeug, das aus einzelnen Lagen aufgebaut ist,

Fig. 3 eine schematische Darstellung der einzelnen Schritte zur Herstellung eines technischen Halbzeugs als Ausgangskörper für ein Bauteil aus SiC-Keramik gemäß der Erfindung.

Fig. 4 bis 7 verschiedene Schichtaufbauten des technischen Halbzeugs, jeweils mit unterschiedlichen und veränderten Lageorientierungen in Bezug auf die Hauptfaserrichtungen,

- Fig. 8 eine Mikrostruktur einer Spanplatte im silizierten Zustand in einer 100fachen Vergrößerung, und

Fig. 9 die Mikrostruktur eines Sperrholzes im silizierten Zustand in einer 15fachen Vergrößerung.

Als Ausgangskörper für die Herstellung eines Bauteils aus einer SiC-Keramik wird ein technisches Halbzeug bereitgestellt, das aus Bestandteilen in Form von Spänen und/oder Lagen bzw. Schichten aus zellulosehaltigem Material be-

steht. Fig. 1 zeigt ein solches technisches Halbzeug 1 mit einer Grundfläche in Richtung der x-y-Ebene, wobei einzelne Späne in der z-Richtung geschichtet sind. Die Späne sind mit einem pyrolysierbaren Bindemittel, und zwar vorzugsweise mit einem Phenolharz, gebunden.

Dagegen zeigt Fig. 2 ein technisches Halbzeug 1 als Ausgangskörper, das aus einzelnen Lagen, die in z-Richtung übereinandergeschichtet und mit einem pyrolysierbaren Bindemittel verklebt sind, aufgebaut ist. Fig. 3 zeigt ein technisches Halbzeug, das entsprechend der Fig. 2 gebildet ist. Dieses technische Halbzeug 1 ist aus drei Lagen 2 aufgebaut, wobei die untere und die obere Lage bzw. Furnierlage (falls es sich um Holz handelt) gleiche Lageorientierung der Hauptfaserrichtungen, durch die Schraffierung angezeigt, aufweisen, während die mittlere Lage eine Lageorientierung der Hauptfaserrichtung besitzt, die unter einem Winkel von 90° zu der Lageorientierung in der oberen bzw. unteren Lage verläuft, und zwar jeweils in der x-y-Ebene. Die drei Lagen 2, die eine Dicke zwischen 0,25 bis 2,5 mm haben können, und jeweils beispielsweise von einem Holzstamm abgeschält werden, werden zuvor getrocknet und dann mit einem Bindemittel 3, und zwar Phenolharz, verklebt. Während des Verklebens kann auf die obere Furnierlage 2 ein Druck ausgeübt werden, wie durch den Pfeil, mit "p" bezeichnet, angedeutet ist. Es kann in dieser Weise ein technisches Halbzeug mit einer fast beliebigen Dicke, in z-Richtung gesehen, aus Schichten aufgebaut werden. Wie noch nachfolgend erläutert wird, können durch die Wahl des Holztyps, des Lagenaufbaus und der Orientierung der Hauptfaserrichtungen sowie des eingesetzten Bindemittels, des ausgeübten Drucks p und der Verdichtungszeit t, d. h. die Zeit, während der Druck p ausgeübt wird, sowie der Verdichtungszeit T die Eigenschaften des technischen Halbzeugs eingestellt werden. Im Hinblick auf die Verdichtungszeit T sollte beachtet werden, daß eine vollständige Vernetzung des Bindemittels während des Pressvorgangs sichergestellt ist zur Erreichung eines hohen C-Gehalts während der Pyrolyse und einer innigen Verbindung der Einzellagen.

Anschließend wird das technische Halbzeug 1 bei einer Temperatur > 600°C, jedoch nicht höher als 1.600°C, pyrolysiert. In das pyrolysierte Halbzeug wird dann flüssiges Silizium infiltriert, so daß dieses flüssige Silizium mit Kohlenstoff zu SiC reagiert. Die Infiltrationstemperatur muß oberhalb von 1.420°C liegen, so daß sichergestellt ist, daß das Silizium in einem ausreichenden, flüssigen Zustand vorliegt.

Während der Pyrolyse ist eine Schrumpfung des technischen Halbzeugs festzustellen, auch dann, wenn einzelne Furnierschichten eingesetzt werden, um das technische Halbzeug 1 aufzubauen. Aufgrund der Temperatureinwirkung auf das technische Halbzeug während der Pyrolyse sind Schrumpfungsrisse verschiedener Formen und Größen zu beobachten. Es entstehen aber auch relativ gleichmäßig verteilte Mikrokanäle, die auf die in den Lagen entstehenden Zugspannungen infolge der Schrumpfungshinderung benachbarter Lagen zurückzuführen sind.

Da das Schrumpfungsverhalten wesentlich dafür ist, daß zum einen im technischen Halbzeug eine definierte Rißstruktur aufzubauen ist, zum anderen aber das technische Halbzeug so zu dimensionieren ist, daß ein Bauteil aus einer SiC-Keramik mit definierten Abmessungen hergestellt werden kann, wurden Untersuchungen von sechs verschiedenen technischen Halbzeugen durchgeführt, die in der nachfolgenden Tabelle angegeben sind. Hierbei wurden die Parameter, Dichte, offene Porosität und Schrumpfungsverhalten im pyrolysierten Zustand untersucht. Die sechs verschiedenen technischen Halbzeuge unterschieden sich durch Dichtewerte g/cm<sup>3</sup>, die zwischen 0,5 und 0,62 lagen. Die jeweilige offene Porosität e' [%] war nahezu konstant mit Werten zwischen 66,3 und 70,4%. Anhand der angegebenen Schrumpfungen, die für die Einheiten BF1, BF2, BF5 und BF6 gemessen wurden. Es ist erkennbar, daß das Schrumpfungsverhalten in der Ebenen- und Dickenrichtung sehr unterschiedlich ist und stark durch die Orthotropie des Schichtaufbaus beeinflusst wird. Die Längenänderung mit 18-22% entsprach ungefähr der Breitenänderung, während die Dickschrumpfung mit 34-36% erheblich höher war. Hieraus folgt, daß die entstehenden Risse quer zum Lagenaufbau größer als parallel zum Lagenaufbau sind. Daraus entsteht eine SiC-Keramik mit einem Gefüge, das durch eine ausgeprägte Schichtstruktur gekennzeichnet ist, die zu einem Werkstoff mit orthotropen Eigenschaften führt.

Tabelle 1

|                     |        | Einheiten            | BF 1 | BF 2 | BF 3 | BF 4  | BF 5 | BF 6 |
|---------------------|--------|----------------------|------|------|------|-------|------|------|
| Dichte $\rho$       |        | g/cm <sup>3</sup>    | 0,62 | 0,58 | 0,5  | 0,54  | 0,62 | 0,6  |
| offene Porosität e' |        | %                    | 66,3 | 68,5 | 68,9 | 70,4  | 66,3 | 67,4 |
| Schrumpfung         | Länge  | $\frac{\Delta l}{l}$ | ≈19  | ≈22  |      |       | ≈21  | ≈18  |
|                     | Breite | $\frac{\Delta b}{b}$ | ≈18  | ≈23  |      |       | ≈22  | ≈18  |
|                     | Dicke  | $\frac{\Delta d}{d}$ | ≈35  | ≈36  |      |       | ≈36  | ≈34  |
| Massenverlust       |        | $\frac{\Delta m}{m}$ | 68   | 72   | 71,8 | 71,74 | 70   | 65,1 |

Aufgrund des Schrumpfungsverhaltens, wie es untersucht wurde, ergibt sich, daß gerade mit dem Schichtaufbau und der Orientierung der Hauptfaserrichtung in den einzelnen Schichten diese mechanischen und physikalischen Eigenschaften stark beeinflusst werden können. In den Fig. 4 bis 7 sind verschiedene Schichtaufbauten mit in z-Richtung übereinandergeschichteten Lagen dargestellt.

In Fig. 4 ist das technische Halbzeug aus einzelnen Lagen aufgeschichtet, die ihre Hauptfaserrichtung ausschließlich

in der x-Richtung orientiert besitzen (sogenanntes Schichtholz). Dagegen ist das technische Halbzeug der Fig. 5 in der z-Richtung so geschichtet, daß jeweils aufeinanderfolgende Furnierlagen ihre Hauptfaserrichtung jeweils unter 90° zueinander ausgerichtet besitzen (sogenanntes Sperrholz). Schließlich zeigt Fig. 6 einen Schichtaufbau in z-Richtung, bei dem die einzelnen Furnierlagen abwechselnd, in z-Richtung gesehen, unter 45° zueinander versetzt sind (sogenanntes Sternholz).

In Bezug auf das Schrumpfungsverhalten ist bei gleicher Holzart, gleichem Bindemittel und bei identischen Prozeßparametern von identischen Dickenänderungen in allen drei Fällen auszugehen. Das Schrumpfungsverhalten in Längen- und Breitenrichtung unterscheidet sich jedoch deutlich und führt zu unterschiedlichen Mikrokanälen, gekennzeichnet durch verschiedene Querschnitte und Ausrichtungen, nach der Pyrolyse und daraus resultierend zu verschiedenen Gefügen bzw. Eigenschaften im SiC-Bauteil.

Während ein Schichtholz nach Fig. 1 bevorzugt für eindimensionale Bauteile, wie Stäbe oder Balken, verwendet werden kann, werden Sperr- und Sternhölzer nach Fig. 5 und 6 bevorzugt für flächige Bauteile, wie Platten oder Scheiben, eingesetzt. Mit abnehmender Winkeländerung zwischen benachbarten Lagen und abnehmender Lagedicke wird in der x-, y-Ebene das SiC-Gefüge feiner und homogener und nähert sich einer homogenen Struktur an, wobei die Schichtstruktur in z-Richtung üblicherweise erhalten bleibt.

Fig. 7 zeigt ein Beispiel, bei dem ein ring- oder rohrförmiges, technisches Halbzeug aus einzelnen Plattenabschnitten, die jeweils Ringsegmente bilden, die wiederum miteinander verbunden sind, aufgebaut ist. Diese einzelnen Plattensegmente sind übereinander geschichtet und jeweils mit ihrer Nahtstelle gegeneinander versetzt. Die Faserrichtung in den einzelnen Abschnitten ist in Umfangsrichtung verlaufend angeordnet. Dieses technische Halbzeug besitzt bereits annähernd die Form des aus SiC-Keramik herzustellenden Bauteils. Diese Figur zeigt, daß auch komplizierte Strukturen auf einfache Weise mit den erfindungsgemäßen Maßnahmen aufgebaut werden können.

Ein Beispiel für das technische Halbzeug 1, wie es in Fig. 1 gezeigt ist, wurde wie folgt hergestellt: Herangezogen wurden Späne aus Nadelholz, verpreßt mit einem Harz auf der Basis von Phenolen. Die Dichte der Platte betrug  $\rho = 0,71 \text{ g/cm}^3$ . Der Anteil der offenen Porosität betrug 52,3% bezogen auf das Volumen des verpreßten, technischen Halbzeugs, das eine Gesamtdicke von 22 mm aufwies.

Dieses technische Halbzeug wurde anschließend für 76 Stunden bei einer Temperatur bis 900°C, unter Spülung mit Stickstoff, pyrolysiert. Die Spülung mit Stickstoff hatte den Zweck, daß die während der Pyrolyse freigesetzten Spaltprodukte schnell abtransportiert wurden und somit ein Überdruck und daraus resultierend ein Zerstören des technischen Halbzeugs vermieden werden konnte.

Zusätzlich wurde das technische Halbzeug während der Pyrolyse mit einem Gewicht von 2 kPa in z-Richtung belastet. Nach der Pyrolyse ergab sich eine Dichte des pyrolysierten, technischen Halbzeugs von  $\rho = 0,64 \text{ g/cm}^3$  mit einem Anteil an offener Porosität von 47,4% bezogen auf das verbliebene Gesamtvolumen des technischen Halbzeugs.

Anschließend wurde das pyrolysierte, technische Halbzeug mit flüssigem Si siliziert, und zwar für insgesamt 32 Stunden, bei einer Temperatur bis 1.500°C und mit einer Heizrate von 80 K/h unter Vakuum. Die Siliziumaufnahme betrug 215% bezogen auf die Masse des pyrolysierten Halbzeugs. Die Dichte des silizierten und damit keramisierten technischen Halbzeugs betrug  $1,88 \text{ g/cm}^3$  mit einer Restporosität von 40,0%. Das so hergestellte Bauteil aus SiC-Keramik weist keine Kohlenstoff-Anteile mehr auf und kann wegen der relativ großen, zugänglichen Porosität beispielsweise als Filterelement verwendet werden.

In einem zweiten Beispiel wurde ein technisches Halbzeug aufgebaut, wie es in Fig. 2 gezeigt ist. Hierbei wurden ausgesuchte Schäl furniere aus Buche, mit einer Furnierdicke von 0,65 mm, mit Harnstoffharzen (gemäß DIN 68 705 Teil 2) verleimt. Die einzelnen Furnierlage wurden, in z-Richtung jeweils um 90° zu ihrer Hauptfaserrichtung gedreht, verklebt.

Der Ausgangszustand dieses technischen Halbzeugs konnte mit einer Dichte von  $0,79 \text{ g/cm}^3$  und einer offenen Porosität von 42,1% ermittelt werden.

Die anschließende Pyrolyse wurde für insgesamt 192 Stunden bei einer Temperatur bis 900°C, einer variablen Heizrate und wiederum einer Spülung mit Stickstoffgas durchgeführt. Das technische Halbzeug wurde während der Pyrolyse mit 13,6 kPa beschwert, und zwar in z-Richtung. Nach der Pyrolyse ergab sich eine Dichte des technischen Halbzeugs von  $0,64 \text{ g/cm}^3$  und eine offene Porosität von 49,6% bezogen auf das Volumen des pyrolysierten Halbzeugs.

Anschließend wurde eine Silizierung für insgesamt 40 Stunden, bei einer Temperatur von 1650°C und einer Heizrate von 70 K/h, unter Vakuum, durchgeführt.

Die Silizium-Aufnahme während des Silizierens konnte mit 314,0% (bezogen auf die Masse des pyrolysierten Halbzeugs) ermittelt werden. Das keramisierte Bauteil zeigte eine Dichte von  $2,53 \text{ g/cm}^3$ , eine Restporosität von 0,3% und eine Biegefestigkeit von 143,7 MPa.

Ein Vergleich der beiden, vorstehend aufgeführten Beispiele, bei denen jeweils ein technisches Halbzeug entsprechend den Fig. 1 und 2 als Ausgangsprodukt zum Erstellen eines Bauteils aus SiC-Keramik bereitgestellt wurde, zeigt, daß trotz hoher Porositäten im pyrolysierten Zustand in Abhängigkeit von dessen Mikrostrukturen dichte oder poröse Keramiken hergestellt werden. Schichthölzer nach Beispiel 2 ermöglichen aufgrund ihres Lagenaufbaus im allgemeinen dichtere und festere Keramiken als solche aus Spanplatten als technisches Halbzeug.

In den Fig. 8 und 9 sind Schnittbilder (in z-Richtung) dargestellt.

Hierbei zeigt Fig. 8 ein Bild eines technischen Halbzeugs, mit einem Aufbau entsprechend Fig. 1, während Fig. 9 einen Schnitt in z-Richtung eines technischen Halbzeugs entsprechend Fig. 2 zeigt.

In dem Schnittbild der Fig. 8, das eine Spanplatte im silizierten Zustand in einer 100fachen Vergrößerung zeigt, ist das Siliziumkarbid an den hellen Flächen zu erkennen, während die Poren anhand der dunklen Flächenbereiche zu erkennen sind. Dieses Schnittbild zeigt, daß poröse SiC-Keramiken mit großen, frei zugänglichen Oberflächen auf einfache Art herstellbar sind.

Fig. 9 zeigt den geschichteten Aufbau. Für dieses Bauteil wurde ein technisches Halbzeug aus einer Vielzahl von Furnierschichten, die jeweils verleimt wurden, aufgebaut. Die einzelnen Furnierschichten, in z-Richtung geschichtet, besaßen zum einen eine Hauptfaserrichtung in x-Richtung, wobei diese Schichten mit den Bezugszeichen 4 bezeichnet sind, während die Schichten, die eine Hauptfaserrichtung in y-Richtung aufwiesen, d. h. senkrecht zu den Schichten bzw. Fur-



nierlagen 4. mit 5 bezeichnet sind. Es ist zu erkennen, daß die einzelnen Schichten zu einer Mittelebene, mit dem Bezugszeichen 6 bezeichnet, einen symmetrischen Aufbau besaßen, wobei die beiden mittleren Schichten jeweils eine Orientierung der Hauptfaserrichtung in der y-Richtung besaßen. Die jeweils schwarzen Linien zwischen den einzelnen Schichten zeigen die ursprünglichen Verleimungsebenen der einzelnen Furnierlagen, wie sie bei dem technischen Halbzeug vor der Pyrolyse vorlagen. Die hellen Bereiche zeigen wiederum das reine Silizium, das in dem Keramikbauteil enthalten ist, die dunklen oder schwarzen Bereiche stellen Siliziumkarbid dar. Anhand der Fig. 9 ist zu erkennen, daß sehr dichte Gefüge auf Si- und SiC-Basis einfach herstellbar sind, die beispielsweise als Strukturkeramiken in dünnwandigen Bauteilen einsetzbar sind.

## Patentansprüche

1. Bauteil aus SiC-Keramik, das aus einem Ausgangskörper aus zellulosehaltigem Material durch dessen Pyrolyse und nachfolgender Infiltration von Silizium, das wenigstens teilweise mit Kohlenstoff zu SiC reagiert, hergestellt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ausgangskörper aus einem technischen Halbzeug besteht, das aus Bestandteilen in Form von Spänen und/oder einer oder mehreren Lage(n) aus zellulosehaltigem Material, verbunden mit pyrolysierbarem Bindemittel, unter Einstellung des Gefüges des Bauteils durch die Wahl und die Massenanteile des zellulosehaltigen Materials zu dem Bindemittel hergestellt ist. 15
2. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zellulosehaltige Material eine zelluläre Struktur aufweist.
3. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffgehalt des Bindemittels mindestens 30% beträgt. 20
4. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbzeug aus mehreren Schichten besteht.
5. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten gleiche Lageorientierungen in Bezug auf ihre Hauptfaserrichtungen aufweisen.
6. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbzeug wenigstens zwei Schichten mit unterschiedlicher Lageorientierung in Bezug auf ihre Hauptfaserrichtungen aufweist. 25
7. Bauteil nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbzeug eine bidirektionale Lageorientierung aufweist, bei der jede zweite Schicht eine um 90° gedrehte Lageorientierung besitzt.
8. Bauteil nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten des Halbzeugs eine quasi-isotrope Lageorientierung aufweisen. 30
9. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten Lagen aus Furnierholz sind.
10. Bauteil nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das technische Halbzeug als Verbundplatte mit einem sich wiederholenden Aufbau aufgebaut ist.
11. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten symmetrisch zur Plattenmittelebene aufgebaut sind. 35
12. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke einer Schicht  $\leq 1,5$  mm beträgt.
13. Bauteil nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke einer Schicht  $\leq 0,7$  mm beträgt.
14. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Späne und/oder die Lage(n) aus Holz gebildet sind.
15. Bauteil nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß verschiedene Holzarten eingesetzt sind. 40
16. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein während der Pyrolyse Keramik bildendes Polymer ist.
17. Bauteil nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Siorganisches Polymer ist.
18. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Phenol oder Leimharz ist.
19. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Bindemittel im technischen Halbzeug  $< 50$  Massen-% beträgt. 45
20. Bauteil nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Bindemittel im technischen Halbzeug  $< 25$  Massen-% beträgt.
21. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das technische Halbzeug aus Holzspänen und/oder einem Schicht-, Stern- oder Sperrholz aufgebaut ist. 50
22. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das technische Halbzeug vor der Pyrolyse eine Porosität  $> 5\%$  aufweist.
23. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das technische Halbzeug weitgehend die Form des herzustellenden SiC-Keramikkörpers besitzt.
24. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus SiC-Keramik, bei dem ein Ausgangskörper aus zellulosehaltigem Material pyrolysiert und nachfolgend in den pyrolysierten Ausgangskörper Silizium infiltriert wird, das wenigstens teilweise mit Kohlenstoff zu SiC reagiert, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangskörper ein technisches Halbzeug eingesetzt wird, das aus Bestandteilen in Form von Spänen, und/oder einer oder mehreren Lage(n) aus zellulosehaltigem Material, gebunden mit pyrolysierbarem Bindemittel, hergestellt wird, und daß das Gefüge des Bauteils durch die Wahl und die Massenanteile des zellulosehaltigen Materials zu dem Bindemittel eingestellt wird. 55
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Silizium durch Kapillarwirkung parallel zur Zellstruktur infiltriert wird. 60
26. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß flüssiges Silizium bei einer Temperatur oberhalb 1420°C unter Schutzgas oder Vakuum in das pyrolysierte technische Halbzeug infiltriert wird.
27. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß gas- oder dampfförmiges Silizium unter Schutzgas oder Vakuum bei einer Temperatur oberhalb 1600°C in das pyrolysierte technische Halbzeug infiltriert wird. 65
28. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse des technischen Halbzeugs in mehreren, aufeinanderfolgenden Temperaturschritten mit jeweiliger Abkühlung dazwischen auf Raumtemperatur durch-

geführt wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß ein erster Temperaturschritt der Pyrolyse in einem Temperaturbereich von 230°C–300°C durchgeführt wird.

30. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Pyrolyse des technischen Halbzeugs diesem nochmals Bindemittel zugeführt und anschließend das technische Halbzeug einer weiteren Pyrolyse unterworfen wird.

31. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Infiltration von Silizium das pyrolysierte technische Halbzeug unter Vakuum oder Schutzgasatmosphäre einer Graphitierung bei einer Temperatur von mindestens 1.600°C unterworfen wird.

32. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß während der Pyrolyse zur Verhinderung eines Verzugs mechanische Drucklasten auf das technische Halbzeug quer zur Hauptfaserrichtung mit  $10^3$ – $10^5$  N/m<sup>2</sup> (0,001–0,1 MPa) aufgebracht werden.

33. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile mit Bindemittel zu dem technischen Halbzeug unter leichtem Druck von  $< 5 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup> (5 MPa) auf eine Dichte von  $< 1,0$  g/cm<sup>3</sup> verpreßt werden.

34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile mit dem Bindemittel vor dem Verpressen beschichtet werden.

35. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Phenol, Leimharz und/oder ein Keramik bildendes Polymer verwendet wird (werden).

36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß ein Si-organisches Polymer verwendet wird.

37. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß ein technisches Halbzeug eingesetzt wird, das aus mehreren Schichten aufgebaut wird.

38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß ein Halbzeug eingesetzt wird, bei dem die Schichten mit gleicher Lageorientierung in Bezug auf ihre Hauptfaserrichtung angeordnet werden.

39. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß ein technisches Halbzeug eingesetzt wird, bei dem wenigstens zwei Schichten mit unterschiedlicher Lageorientierung in Bezug auf ihre Hauptfaserrichtungen angeordnet werden.

40. Verfahren nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß das technische Halbzeug mit einer Lageorientierung hergestellt wird, wobei jede zweite Schicht in einer um 90° gedrehten Lageorientierung angeordnet wird.

41. Verfahren nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß das technische Halbzeug als Verbundplatte mit einem sich wiederholenden Aufbau aufgebaut wird.

42. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten symmetrisch zur Plattenmittenebene aufgebaut werden.

43. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das technische Halbzeug aus Schichten mit einer Dicke von  $\leq 1,5$  mm aufgebaut wird.

44. Verfahren nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß das technische Halbzeug aus Schichten von  $\leq 0,7$  mm aufgebaut wird.

45. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbzeug durch Verpressen von verschiedenen Holzarten hergestellt wird.

46. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß als pyrolysierbares Bindemittel Phenolharz mit den Spänen und/oder der einen oder der mehreren Lage(n) verpreßt wird.

47. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung einer einen minimalen Restmassenanteil an Kohlenstoff aufweisenden SiC-Keramik Silizium mindestens mit dem 2,35fachen der Masse des pyrolysierten, technischen Halbzeugs zugesetzt wird.

48. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung einer eine Porosität von  $< 5\%$  aufweisenden SiC-Keramik die Silizium-Infiltration auf das 3–4,2fache, bezogen auf die Masse des technischen Halbzeugs vor der Silizierung, eingestellt wird.

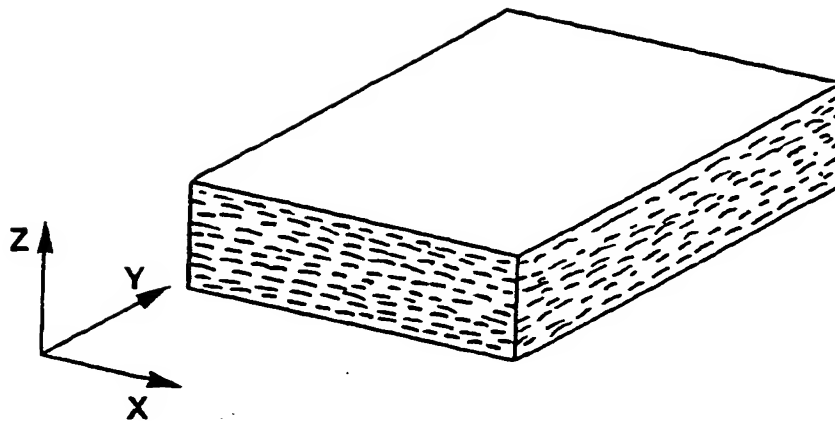
49. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Späne und/oder eine oder mehrere Lage(n) zunächst pyrolysiert werden, anschließend mit Bindemittel verbunden (getränkt) werden und nach einer weiteren Pyrolyse siliziert werden.

---

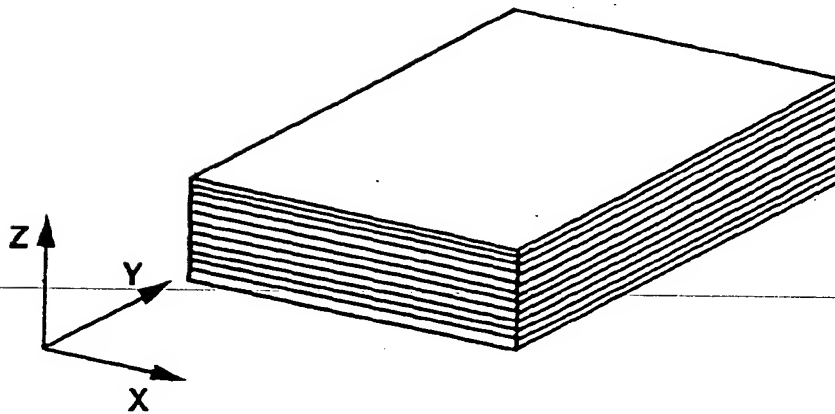
Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -



**Fig. 1**



**Fig. 2**

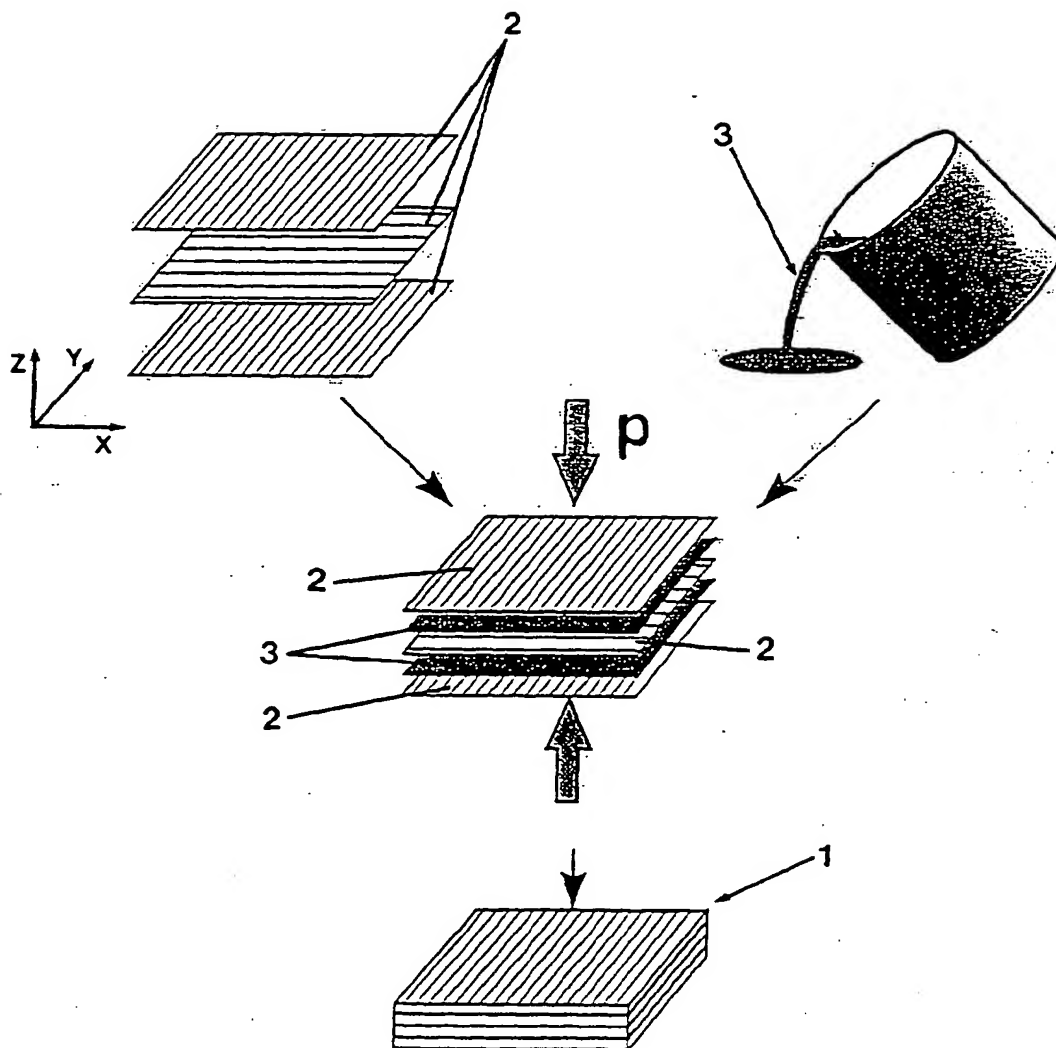
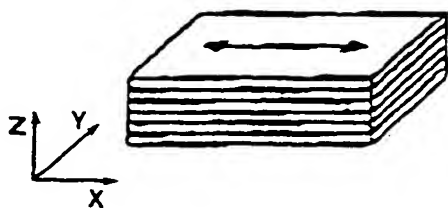


Fig. 3



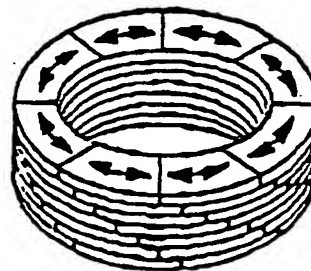
**Fig. 4**



**Fig. 5**



**Fig. 6**



**Fig. 7**

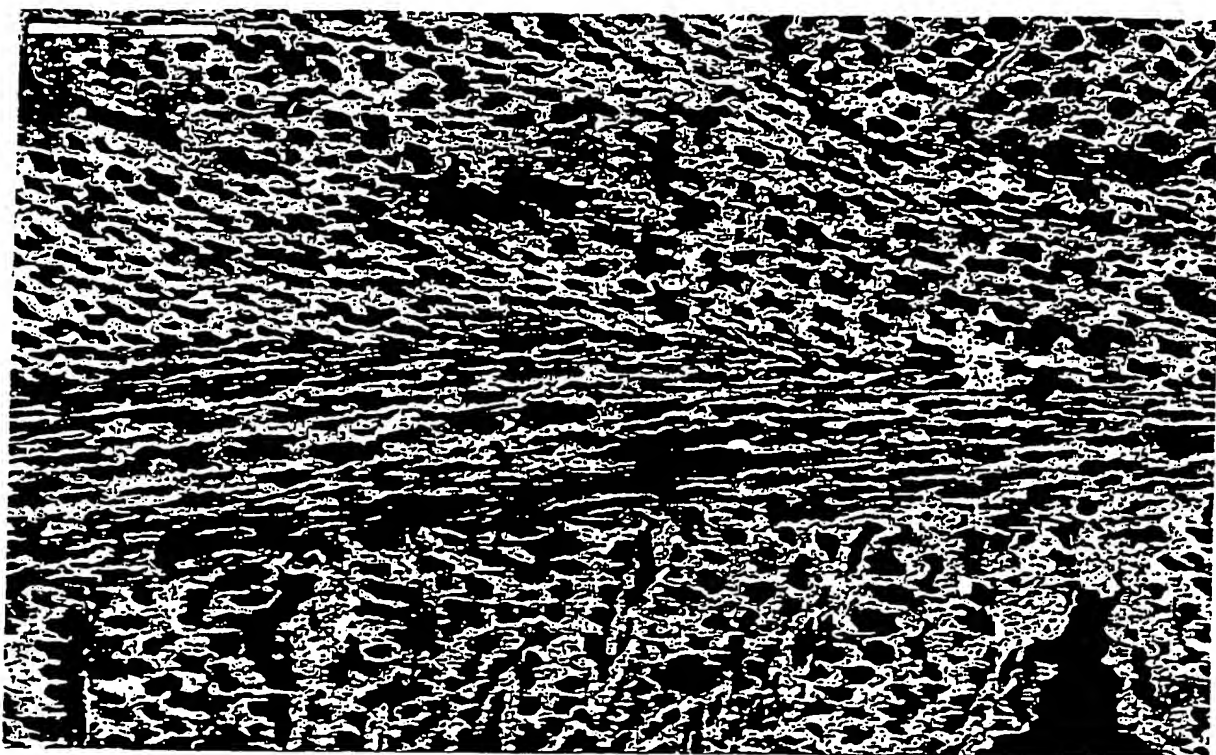


Fig. 8

BEST AVAILABLE COPY

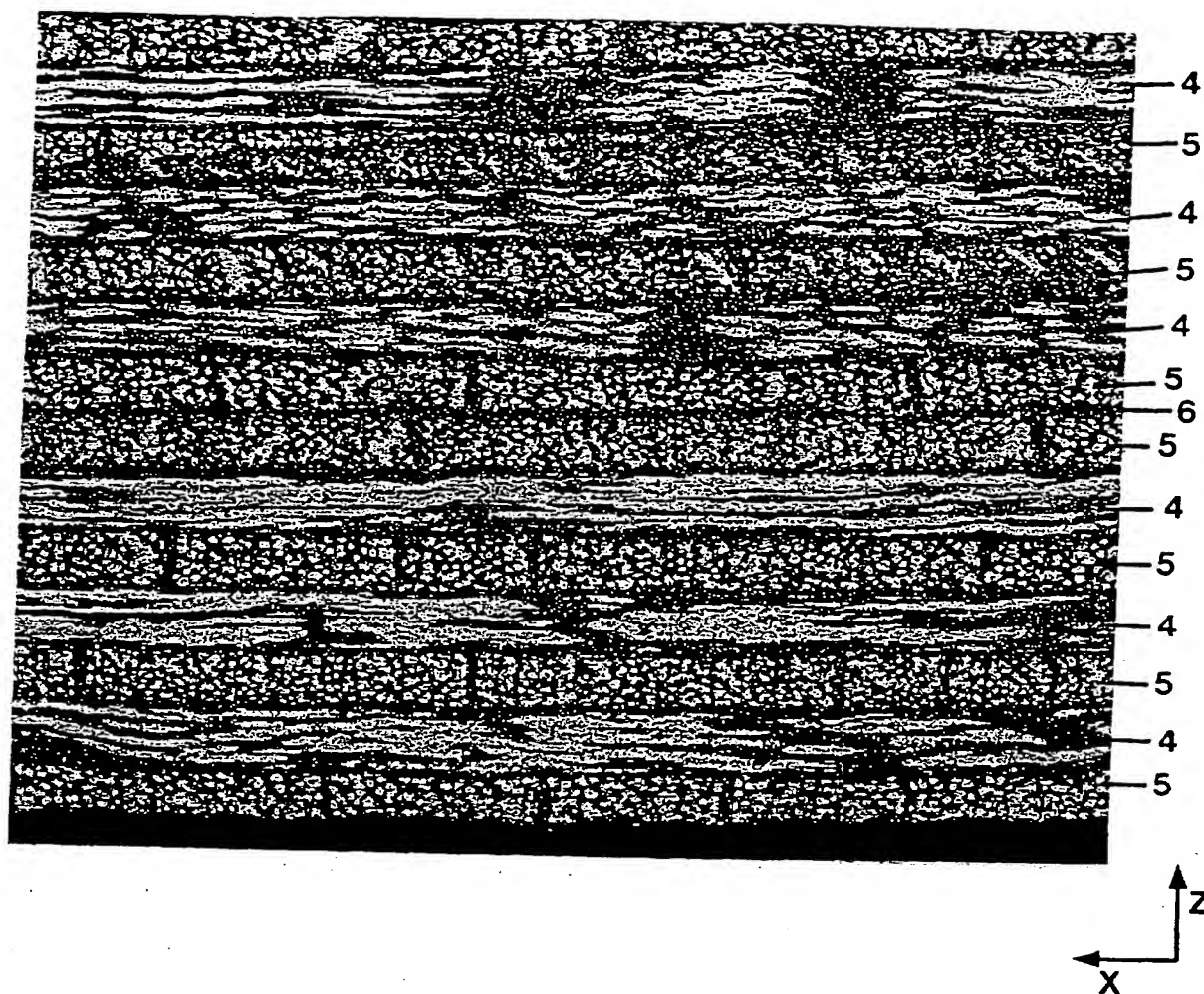


Fig. 9



**Silicon carbide ceramic component has a starting body consisting of a technical semi-finished product produced from components in the form of chips and/or one or more layers of cellulose-containing material bonded with pyrolyzable binder**

Patent Number: DE19947731  
 Publication date: 2001-04-19  
 Inventor(s): HALL NICOLE (DE); KRENKEL WALTER (DE); SEIZ SUSANNE (DE); HEIDENREICH BERNHARD (DE)  
 Applicant(s): DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT (DE)  
 Requested Patent: ☐ DE19947731  
 Application Number: DE19991047731 19991005  
 Priority Number (s): DE19991047731 19991005  
 IPC Classification: C04B35/571  
 EC Classification: C04B35/573, B32B18/00, C04B35/571  
 Equivalents:

#### Abstract

Silicon carbide ceramic component is produced from a starting body made of cellulose-containing material with pyrolysis and subsequent infiltration of silicon which reacts with carbon to form silicon carbide. The starting body consists of a technical semi-finished product which is produced from components in the form of chips and/or one or more layers of cellulose-containing material bonded with pyrolyzable binder. The structure of the component can be adjusted through the selection and the amount of cellulose-containing material to form the binder.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

DOCKET NO: SGL 02/10

SERIAL NO: 10 / 617, 640

APPLICANT: Benitsch

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100